云 南 植 物 研 究 6(2):219—222, 1984
Acta Botanica Yunnanica

大百合果实中的异海松烷型二萜化合物

刘 润 民

(中国科学院昆明植物研究所)

THE ISOPIMARANE-TYPE DITERPENOID FROM FRUITS OF CARDIOCRINUM GIGANTEUM VAR. YUNNANENSE

Liu Runmin

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

云南大百合*Cardiocrinum giganteum* var. *yunnanense* (Leichtlin ex Elwes) Stearn系百合科大百合属植物[1]。云南民间用其果实入药，俗称“兜铃子”，具有清肺、平喘、止咳的功效，用以治疗咳嗽、气喘、肺结核咯血等症。此植物的化学成分研究尚未见报告。

我们用云南大百合的干燥果实为原料，用酒精提取，醇提物依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇提取。通过氧化铝和硅胶柱层析，从三部分提取物中共分到7个结晶。其中从石油醚部分，分离到一个异海松烷型二萜化合物 I。

化合物 I，熔点144.5—146°C，分子量288，$[\alpha]_D^{20}$ -51.1° (c 0.9, $CHCl_3$)，分子式$C_{20}H_{32}O$。其分子中含羟基（3300cm^{-1}）和烯键（1635, 1650cm^{-1}）。红外光谱（KBr）显示一个典型的单取代末端双键（1635, 900, 990cm^{-1}）；另一个双键是三取代双键（1650, 820cm^{-1}）。质子共振谱（$CDCl_3$）包含一个ABX系统（δ5.82, 1H(X)；4.93, 1H(A)；4.88, 1H(B)；J_{AX}=17.6Hz, J_{BX}=10.6Hz, J_{AB}=1.8 Hz)，此即为单取代的末端双键。三取代双键的质子δ5.38（1H, m）。

从质子共振谱所显示的两个双键的模式[8]，和四个甲基单峰（δ1.00, 0.91, 0.87, 3*s*, 4×CH_3）的存在，结合分析该化合物的质谱，判断此物为异海松烷型的二萜烯醇；它具有这一骨架的全部特征的质谱峰：m/e 228 (M^+), 270, 255, 241, 227, 148, 133, 119, 107, 105, 91。化合物 I 的质谱碎裂方式见图 1[4]。

由m/e148和122离子峰，可知羟基连接在A环上。与此羟基同碳的质子，δ3.26 (dd, J=10.0, 6.0Hz)，说明该质子处于竖键位置，羟基则处于横键位置[2]，且羟基不在C-2位。将 I 的^{13}C NMR谱与已知的二萜化合物进行比较（图2），I 的与羟

本文于1983年8月9日收到。

基相连的碳原子δ值为79.3ppm，正处于A环上被羟基取代的C-3位碳原子化学位移范围（约78—80ppm），因而断定分子中羟基在C-3位。处于横键位置的3-OH在异海松烷系骨架上自然是β-OH。

质谱m/e148碎片峰和三取代双键的唯一质子在δ5.38ppm共振，且为多重峰，都是

m/e 148　$-CH_3^{\cdot}$　m/e 133　$-CH_2^{\cdot}$　m/e 119

RDA

m/e 288(M⁺)　$-H_2O$　m/e 270　$-CH_3^{\cdot}$　m/e 255

$(-H_2O)$　m/e 122　$-CH_3^{\cdot}$　m/e 107　$-2H^{\cdot}$　m/e 105

图1　化合物Ⅰ的质谱碎裂

Ⅰ(大百合素)　2　3

4　5　6

图2　一些二萜化合物的结构式

此双键在 7（8）-位的证据[3]。与已知化合物的^{13}C NMR谱进行比较[5,6,7,9]，进一步印证了这一结论（表 1）。从表 1 可见，未被双键占据的 7 位碳原子，化学位移约为35—36ppm；6 位碳原子则在更高场，约为23—24ppm。7（8）-双键的化学位移为121.5和136附近，而 5（6）-双键在120.3和139.5。

根据上述讨论，I 的结构推定为异海松-7（8），15-二烯-3β-醇（Isopimara-7（8），15-dien-3β-ol）I。

表 1　　一些二萜化合物的^{13}C NMR化学位移*

化合物	1	2	3	4	5	6
C_1	37.9	37.0	43.5	18.7	40.1	39.7
2	27.5	27.2	82.3	28.9	19.0	19.4
3	79.3	78.7	82.3	75.6	42.5	42.5
4	38.6	38.8	46.9	43.9	33.1	33.5
5	50.1	54.1	50.5	139.5	50.5	55.2
6	23.1	22.1	24.5	120.3	23.5	22.9
7	121.5	35.8	121.9	30.7	121.5	36.3
8	135.4	138.9	136.2	35.8	135.2	138.8
9	52.0	50.4	53.1	35.1	52.2	51.8
10	35.3	37.9	35.2	46.6	35.6	38.8
11	20.1	18.2	19.9	33.9	20.3	19.1
12	36.2	31.7	35.6	29.2	36.4	36.3
13	36.8	37.0	36.7	36.5	37.0	38.8
14	46.0	127.4	45.6	36.5	46.3	128.1
15	150.3	75.6	149.8	80.9	149.9	147.7
16	109.3	63.1	109.1	62.1	109.5	112.9
17	21.5	22.8	21.4	18.5	21.8	29.8
18	28.3	28.3	13.7	24.5	33.9	34.5
19	15.6	15.6	70.6	70.0	22.6	22.5
20	14.9	14.6	17.1	12.3	15.2	14.9

*　化学位移值用δppm，化合物 1 在$CDCl_3$中测定。

迄今为止，海松烷型二萜类化合物在松科、柏科、杉科、罗汉松科的许多裸子植物中均有发现，它们在裸子植物中常以树脂酸的形式存在。在被子植物中，海松烷型的二萜则不是存在于树脂中，而且也往往不是以树脂酸的形式存在；更多的是以萜烃或萜醇的形式或以氧化程度较高的多羟基和醚键化合物的形式存在。在双子叶植物的菊科、番荔枝科、马鞭草科、古柯科、五加科、大戟科和茄科中，都发现这类二萜存在。但在单子叶植物中尚发现得不多。禾本科只见稻壳中分离这类二萜的报告。近来日本人从百合科贝母属中分离到这类二萜成分[6]。值得注意的是，从美洲产 Velloziaceae科植物中也

分离到海松烷系的二萜，这科植物是处于百合目中的。我们现又从百合科大百合属分离到化合物Ⅰ。这些事实对于研究单子叶植物特别是百合科的化学分类学不会是没有意义的。

本工作承蒙周俊先生指导。我室仪器组测定各种光谱数据，特此致谢。

参 考 文 献

〔1〕 昆明植物研究所，1978：云南中草药选（续集），452—3页。

〔2〕 梁晓天，1976：核磁共振，高分辨氢谱的解析和应用。科学出版社，292页。

〔3〕 Aiyar, V. N. and T. R. Seshadri, 1970: *Tetrahedron*, 26 (22): 5275—5279.

〔4〕 Audier, H. E., S. Bory, M. Fetizon et N.-T. Anh, 1966: *Bulletin de la Societe Chimique de France*, (12): 4002—4010.

〔5〕 Ceccherelli, P., M. Curini, R. Pollicciari, M. S. Raju and E. Wenkert, 1977: *J. Org. Chem.*, 42 (21): 3438.

〔6〕 Kitajima, J., T. Komori and T. Kawasaki, 1982: *Chem. Pharm. Bull.* 30 (11): 3912—3921.

〔7〕 Smith, W B., 1979: *J. Org. Chem.*, 44 (10): 1631—1633.

〔8〕 Wenkert, E. and P. Beak, 1961: *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (4): 998—1000.

〔9〕 Wenkert, E., P. Ceccherelli, M. S. Raju, J. Polonsky and M. Tingoli, 1979: *J. Org. Chem*, 44 (1): 146—148.